

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМАЛЬГАМЫ НАТРИЯ**

С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 18 IV 2001

В работе изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей различного строения под действием амальгамы натрия в апротонных растворителях. Выявлена зависимость выходов продуктов перегруппировки – функционально замещенных аминов, от условий проведения реакции. Установлено, что наилучшие выходы продуктов перегруппировки получаются при мольном соотношении исходной соли и основного агента 1:2 и нагревании реакционной смеси при температуре 30-33°C в течение 2 ч.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

Известно, что с целью восстановления бромистого диметилбензилфениламмония Стивенс с сотр. [1] использовал амальгаму натрия в протонных растворителях (H_2O , C_2H_5OH). При этом образование продукта перегруппировки, очевидно, обусловлено действием промежуточно получающихся в указанных условиях гидроксида или этилата натрия. Известно также, что для перегруппировки Стивенса в качестве основного агента можно успешно применять щелочные металлы и их фториды [2,3].

Настоящая работа посвящена изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей (Ia-и) с различными мигрирующими и принимающими группами под действием амальгамы натрия в апротонных растворителях (ДМСО, бензол, эфир). Результаты взаимодействия указанных солей с амальгамой натрия в ДМСО приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты перегруппировки Стивенса аммониевых солей (Ia-и) под действием амальгамы натрия в ДМСО при температуре 30-33°C

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т.кип., °C (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	Литература
Ia	IIa	63	113 – 116/2	1,5284	[1 – 3]
Iб	IIб	62	118 – 121/3	1,5275	[1 – 3]
Iв*	IIв	64	150 – 153/2	1,4946	
Iг*	IIг	60	142 – 145/4	1,4930	
Id*	IIд	58	159 – 162/2	1,4938	
Ie	IIe	47	60 – 63/5	1,4495	[7]
Iж*	IIж	32	76 – 78/2	1,4700	
Iз	IIз	49	68 – 69/15	1,4420	[8]
Iи	IIи	35	89 – 90/8	1,4496	[9]

* Данные элементного анализа соединений (II в, г, д, ж) соответствуют расчетным.

Для установления оптимальных условий проведения реакции на примере соли (Ia) изучена перегруппировка Стивенса в зависимости от влияния различных факторов. Как видно из данных табл.2, реакцию можно осуществить в ДМСО, бензоле или эфире при температуре 30-55°C. В случае проведения перегруппировки в эфире выход продукта (IIa) несколько увеличивается при продолжительности реакции 4 ч. Это, по-видимому, объясняется тем, что в эфире исходные компоненты почти не растворимы, в результате чего для завершения реакции требуется более длительное время. Следует отметить, что наиболее подходящей средой является ДМСО, а оптимальной температурой реакции – 30-33°C. Относительно лучшие выходы продукта перегруппировки получены при мольном соотношении соли и амальгамы натрия 1:2 и продолжительности реакции 2 ч.

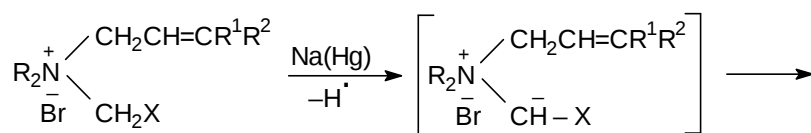
Полученные результаты указывают на то, что в применяемых условиях в перегруппировке могут участвовать различные по строению аммониевые соли. Однако соли (Ia-д), содержащие в качестве принимающей фенацильную группу, образуют продукты перегруппировки с сравнительно высокими выходами, что, по-видимому, объясняется наличием наиболее подвижного атома водорода в α -положении этой группы.

Таблица 2

**Влияние различных факторов на выход продукта
перегруппировки (IIa) соли (Ia)**

Соотношение исходных реагентов (соль/NaHg)	Раство- ритель	Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность, ч	Выход продукта перегруппи- ровки, %
1:1	ДМСО	30 – 33	2	37
1:2	ДМСО	30 – 33	2	68
1:3	ДМСО	30 – 33	2	60
1:2	ДМСО	50 – 55	2	58
1:1	Эфир	30 – 33	2	34
1:2	Эфир	30 – 33	4	49
1:2	Бензол	30 – 33	2	64
1:3	Бензол	50 – 55	2	62

Образование продуктов перегруппировки представляется схемой, согласно которой, первым актом реакции является образование илида:



Ia-и



IIa-и

Ia, IIa R=CH₃, R'=R²=H, X=COC₆H₅

Iб, IIб R=R²=CH₃, R'=H, X=COC₆H₅

Iв, IIв R₂=(CH₂)₅, R'=R²=H, X=COC₆H₅

I г, IIг R=C₂H₅, R'=R²=H, X=COC₆H₅

Iд, IIд R₂=(CH₂CH₂)₂O, R'=R²=H, X=COC₆H₅

Iе, IIе R=R'=R²=CH₃, X=CN

Iж, IIж R₂=(CH₂)₅, R'=R²=CH₃, X=CN

Iз, IIз R=CH₃, R'=R²=H, X=COCH₃

Iи, IIи R=C₂H₅, R'=R²=CH₃, X=COOCH₃

Установлено, что перегруппировка аммониевых солей (Ia-e), содержащих в качестве мигрирующей 3-замещенную β,γ-непредельную группу, полностью сопровождается аллильной изомеризацией этих групп (3,2-перегруппировка). Исходя из этих данных можно сделать заключение, что и в случае аммониевых

солей, содержащих аллильную группу (Ia, в-д,з), перегруппировка сопровождается обращением мигрирующей группы. На примере соли (Ia) показано, что кроме продукта перегруппировки IIa (68%), получают ацетофенон (16,5%) и диметилфенаминамин (3,2%)(данные ГЖХ и ЯМР ^1H).

Что касается побочных продуктов реакции, то они могли образоваться за счет восстановления-расщепления по Эмде[4].

Строение продуктов перегруппировки (II в-д,ж) подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров (табл.3), а чистота и соотношение продуктов реакции определены методом ТСХ и ГЖХ.

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений (IIв-д,ж)

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	Спектры ЯМР ^1H в CCl_4 , δ , м.д (J, Гц)
IIв	700,770,1590,1603,3035,3085 (аромат.кольцо),920,1645 ($\tilde{\text{N}}=\tilde{\text{N}}$); 1685($\text{C}=\text{O}$)	1,18-2,70м(6H, $\beta,\gamma_{\text{CH}_2}$); 2,15-2,4м (2H, CH_2); 2,4-2,8м(4H, α_{CH_2}); 3,8м(1H,NCH); 4,5-5,1м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,1-6,0м(1H, $\text{CH}=$); 7,0-7,5 и 7,5-8,0м(5H, C_6H_5)
IIг	705,770,1590,1600,3035,3085(аромат.кольцо),920,970,1650($\text{C}=\text{C}$); 1685($\text{C}=\text{O}$)	0,93т(6H, CH_3-CH_2 , $J=7,0$ Гц); 2,0-2,3м (2H, CH_2); 2,2-2,6м(4H, CH_3-CH_2), 3,84м(1H,NCH); 4,5-5,1м(2H, $\text{CH}_2=$); 5,1-6,0м (1H, $\text{CH}=$); 7,0-7,6 и 7,6-8,1м (5H, C_6H_5)
IIд	705,770,1590,1602,3040,3080(аромат.кольцо), 920,970,1645($\text{C}=\text{C}$), 1685($\text{C}=\text{O}$)	2,1-2,4м(2H, CH_2); 2,50т(4H, NH_2 , $J=7,4$ Гц); 3,60м (4H, CH_2O); 3,82м(1H,NCH); 4,7-5,3м-(2H, $\text{CH}_2=$); 5,3-6,2м (1H, $\text{CH}=$); 7,0-7,5 и 7,6-8,0м(5H, C_6H_5)
IIж	925,990,3020,3085($\tilde{\text{N}}=\tilde{\text{N}}$),2235($\text{C}\equiv\text{N}$)	0,87 и 0,91с(6H, CH_3C); 1,17-1,72м (6H, $\beta,\gamma_{\text{CH}_2}$); 2,4-2,8м (4H, α_{CH_2}); 3,14с (1H,NCH); 4,7-5,1м (2H, $\text{CH}_2=$, $J(1,5$ Гц); 5,88д.д.(1H, $\text{CH}=$, $J_{\text{цис}}=10,5$, $J_{\text{транс}}=17,5$ Гц)

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах “UR-20” и “Specord IR-75”, спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре “Perkin-Elmer R-12B” и “Varian Mercury-300” с рабочей частотой 60 и 300 МГц соответственно относительно внутреннего стандарта TMS в CCl_4 . Анализ соединений методом ГЖХ

проводили на хроматографе “ЛХМ-80”, колонка 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton AW (0,20-0,25 мм), температура колонки 100-220°C(16°C/мин), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. Чистота полученных солей контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе н-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель-пары йода.

Амальгама натрия получена по методике [5].

Перегруппировка солей (Ia-и). К раствору 0,02 моля соли в 10 мл ДМСО при интенсивном перемешивании добавляли 0,04 моля амальгамы натрия. Реакционную смесь перемешивали в условиях, указанных в табл. 2. После охлаждения добавляли эфир и воду. Отделяли эфирный слой, водный обрабатывали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняли (табл.1).

Константы соединений (II а,б,е,з,и) совпадают с литературными данными [1-3,7-9].

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽԱՄԱՎՈՐՈՒՄԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱՄԱԼԳԱՄԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր կառուցվածքի ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը նատրիումի ամալգամայի ազդեցությամբ՝ ապրոտոն լուծիչներում: Բացահայտված է վերախմբավորման արգասիքների՝ ֆունկցիոնալ տեղակալված ամինների, էլքերի կախվածությունը ռեակցիայի իրականացման պայմաններից: Ցույց է տրված, որ վերախմբավորման արգասիքների լավագույն էլքեր են ստացվում, երբ էլային աղի և հիմնային ազենտի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:2 և ռեակցիոն խառնուրդը դիմերիլսուլֆոբսիդում 2 ժամ տևողությամբ տաքացվում է 30-33°C:

STEVENS REGROUPING OF AMMONIUM SALTS UNDER THE ACTION OF AMALGAM OF NATRIUM

S. A. HOVAKIMYAN, A. V. BABAKHANYAN and S. T. KOCHARYAN

Stevens regrouping of ammonium salts of different structure under the action of amalgam of natrium in aprotic solvents has been studied in this work. The dependence of outputs of products of regrouping on the conditions of carrying out the reaction has been exposed. It was established that the best outputs of products of regrouping were obtained under the molar correlation of initial salts and main agent 1:2 and by the heating of reaction mixture under the temperature of 30-33°C during 2 hours.

The using of natrium amalgam as the main agent for the realizing of Stevens regrouping of ammonium salts permits to synthesize unsaturated α -dialkylaminoethers – ketones and nitriles, salts, containing phenacyl group as receiving, form products of regrouping with comparatively high outputs, that is apparently explained by the presence of the most mobile atom of hydrogen in α -position of this group.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Stevens T.S., Greighton E.M., Gordon A.B., MacNicol M.* // J. Chem. Soc., 1928, p. 3193.
- [2] *Кочарян С.Т., Разина Т. Л., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1981, 17, вып. 7, с. 1413.
- [3] *Кочарян С.Т., Разина Т. Л., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34. №5, с. 409.
- [4] *Emde H.* // Lieb. Ann., 1912, Bd. 391, s. 88.
- [5] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 246.
- [6] *Millard B. J. Stevens T.S.* // J. Chem. Soc., 1963, p. 3397.
- [7] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т. Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 9, с. 1861.
- [8] *Кочарян С.Т., Восканян В.С., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // Арм. хим.ж., 1976, т. 29, №5, с. 421.
- [9] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, №1, с. 42.